

PAT-NO: JP402082616A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02082616 A

TITLE: FORMATION OF AMORPHOUS SEMICONDUCTOR THIN FILM

PUBN-DATE: March 23, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HISHIKAWA, YOSHIHIRO

DOJIRO, KOJI

TSUDA, SHINYA

NAKANO, SHOICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SANYO ELECTRIC CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP63235875

APPL-DATE: September 20, 1988

INT-CL (IPC): H01L021/205, C23C016/48 , H01L031/04

US-CL-CURRENT: 427/527, 427/586

ABSTRACT:

PURPOSE: To enhance the quality of a thin film by controlling the energy of irradiation beam from an electron gun or an ion gun, decomposing stock gas, and forming a thin amorphous semiconductor film on a substrate by the reaction of generated film radical.

CONSTITUTION: The energy of an electron beam Eb is controlled under the control of an accelerating voltage of an electron gun 8, and raw gas to be supplied toward a substrate 4 from diffusing holes of a diffuser 6 by the energy of the beam Eb is decomposed. Thus, film radical is generated, and a thin film is formed on the substrate 4. Since the energy of the beam Eb can be accurately controlled, the generation of the film radical for causing the disturbance of forming a thin film of high quality is suppressed, and the generation of the film radical which contributes to the formation of the thin film of high quality can be promoted. Thus, the quality of the film can be controlled, and an amorphous semiconductor thin film of high quality can be formed.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1990-135225

DERWENT-WEEK: 199821

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Formation of amorphous semiconductor thin film -
involves irradiating raw material gas with electron or
ion beam at controlled acceleration voltage

PATENT-ASSIGNEE: SANYO ELECTRIC CO[SAOL]

PRIORITY-DATA: 1988JP-0235875 (September 20, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 02082616 A	March 23, 1990	N/A	005	N/A
JP 2742796 B2	April 22, 1998	N/A	004	H01L 021/205

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 02082616A	N/A	1988JP-0235875	September 20, 1988
JP 2742796B2	N/A	1988JP-0235875	September 20, 1988
JP 2742796B2	Previous Publ.	JP 2082616	N/A

INT-CL (IPC): C23C016/48, H01L021/20 , H01L021/205 , H01L031/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02082616A

BASIC-ABSTRACT:

Amorphous semiconductor thin film is formed by supplying raw material gas into a reaction chamber toward a substrate disposed in the chamber; irradiating electron beams from electron guns or ion beams from ion guns into the chamber, controlling the energy of the beams by controlling the acceleration voltage of the guns, decomposing the raw material gas by the energy of the beams to produce film forming radicals, and to form the thin film by reacting the produced radicals on the surface of the substrate.

USE - For high-quality amorphous semiconductor thin film, improving conversion efficiency, e.g., in amorphous Si-colar cells. @ (5pp)

TITLE-TERMS: FORMATION AMORPHOUS SEMICONDUCTOR THIN FILM IRRADIATE RAW MATERIAL GAS ELECTRON ION BEAM CONTROL ACCELERATE VOLTAGE

DERWENT-CLASS: L03 M13 U11 U12 X15

CPI-CODES: L03-E05B; L04-C03; M13-E02;

EPI-CODES: U11-C01B1; U11-C01J2; U12-A02A3; U12-A02B; X15-A02A;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-059432

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1990-104861

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-82616

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)3月23日

H 01 L 21/205

C 23 C 16/48

// H 01 L 31/04

7739-5F

8722-4K

7522-5F

H 01 L 31/04

V

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 非晶質半導体薄膜の形成方法

⑰ 特 願 昭63-235875

⑱ 出 願 昭63(1988)9月20日

⑲ 発 明 者	菱 川	善 博	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 発 明 者	堂 城	浩 嗣	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 発 明 者	津 田	信 哉	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 発 明 者	中 野	昭 一	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑳ 出 願 人	三洋電機株式会社			大阪府守口市京阪本通2丁目18番地
㉑ 代 理 人	弁理士 藤田 龍太郎			

明 細 書

1 発明の名称

非晶質半導体薄膜の形成方法

2 特許請求の範囲

① 反応室に基板を配設し、前記反応室に前記基板方向に原料ガスを供給すると共に、前記反応室に電子銃による電子ビーム又はイオン銃によるイオンビームからなる照射ビームを照射し、前記電子銃又は前記イオン銃の加速電圧を制御して前記照射ビームのエネルギーを制御し、前記照射ビームのエネルギーにより前記原料ガスを分解して成膜ラジカルを生成し、生成した前記成膜ラジカルの前記基板表面での反応により、前記基板上に非晶質半導体薄膜を形成することを特徴とする非晶質半導体薄膜の形成方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、原料ガスを分解して基板上に非晶質半導体薄膜を形成する非晶質半導体薄膜の形成方法に関する。

〔従来の技術〕

一般に、薄膜にしたい材料の構成元素を含む原料ガスを分解し、基板上に薄膜を形成する手法として化学気相成長法(CVD)があり、例えば東京大学出版会「材料のプロセス技術Ⅰ」の141～149頁に記載されているように、原料ガスを分解するエネルギーの与え方によつて、プラズマCVD、熱CVD、光CVDに大別される。

ところで、プラズマCVDは、高周波グロー放電やマイクロ波放電によつて原料ガスをプラズマ化し、プラズマ中の電子のエネルギーによつて原料ガスを分解して活性なラジカルやイオンを生成し、低温で基板上に薄膜を形成する方法である。

つぎに、熱CVDは、抵抗加熱、高周波誘導加熱等によつて基板を高温に加熱し、熱エネルギーによつて原料ガスを分解し、基板表面での化学反応により基板上に薄膜を形成する方法であり、光CVDは、光源として低圧水銀ランプやエキシマレーザ等を用い、これらの光源による照射光エネルギーによつてHやAr等のガス分子を励起して励起種を生

成し、この励起種のエネルギーによつて原料ガスを分解し、基板表面での化学反応により基板上に薄膜を形成する方法である。

〔 発明が解決しようとする課題 〕

従来の技術で記述した方法のうち、プラズマ CVD の場合、プラズマ中の電子のエネルギーが 0 ～ 数 10eV の広い分布を有するため、原料ガスの分解により生成される成膜ラジカルが多種にわたり、例えば原料ガスとしての SiH_4 を分解すると、 SiH_3 、 SiH_2 、 SiH 、 Si の各成膜ラジカルが生成され、非晶質の $\text{Si}:\text{H}$ (以下 a-Si:H という) の薄膜を形成する場合に、a-Si:H の成膜プロセスが複雑になり、形成される薄膜の膜質の制御、高品質化が極めて困難になるという問題点がある。

一方、熱 CVD の場合も、熱エネルギーが 0 ～ 約 10eV の分布を有するため、原料ガスの分解により生成される成膜ラジカルが多種にわたり、前記したプラズマ CVD の場合と同様の問題点がある。

また、光 CVD の場合、原料ガスを分解する励起種のエネルギーは励起種によつて一義的に決まるた

め、励起種を選ぶことによつて生成される成膜ラジカルが一義的に定まり、原料ガスを分解する為のエネルギーを適宜精度よく制御することは極めて困難であり、やはり膜質の制御、高品質化を容易に行うことは不可能である。

そこで、本発明は前記の点に留意してなされ、電子ビーム又はイオンビームからなる照射ビームのエネルギーを、電子銃又はイオン銃の加速電圧の制御によつて精度よく制御し、良質の薄膜形成に寄与する成膜ラジカルの生成を促進し、膜質の制御を可能にし、形成される非晶質半導体薄膜の高品質化を容易に図れるようにすることを目的とする。

〔 課題を解決するための手段 〕

前記目的を達成するために、本発明の非晶質半導体薄膜の形成方法では、反応室に基板を配設し、前記反応室に前記基板方向に原料ガスを供給すると共に、前記反応室に電子銃による電子ビーム又はイオン銃によるイオンビームからなる照射ビームを照射し、前記電子銃又は前記イオン銃の加

速電圧を制御して前記照射ビームのエネルギーを制御し、前記照射ビームのエネルギーにより前記原料ガスを分解して成膜ラジカルを生成し、生成した前記成膜ラジカルの前記基板表面での反応により、前記基板上に非晶質半導体薄膜を形成することを特徴としている。

〔 作用 〕

以上のように構成されているため、電子ビーム又はイオンビームからなる照射ビームのエネルギーが、電子銃又はイオン銃の加速電圧の制御によつて精度よく制御され、この照射ビームにより、原料ガスが分解され、良質の薄膜形成に寄与する成膜ラジカルの生成が促進され、膜質の制御が可能となり、高品質の非晶質半導体薄膜が得られる。

〔 実施例 〕

実施例について図面を参照して説明する。

(実施例 1)

まず、実施例 1 を示した第 1 図について説明する。

形成装置を示す第 1 図において、(1)は真空容器、

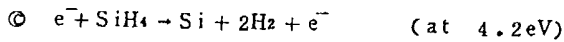
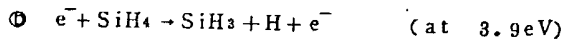
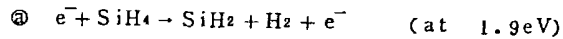
(2)は容器(1)内に形成された反応室、(3)は容器(1)の上内面に設置された基板加熱手段、(4)は加熱手段(3)に保持された基板、(5)は先端部が反応室(2)の下部に導入された原料ガスの供給パイプ、(6)は供給パイプ(5)の先端に取り付けられ複数個の吹出孔が形成された原料ガス吹出部、(7)は容器の下面に形成されたガス排出口、(8)は電子銃であり、容器(1)の外側に設けられ、照射孔(9)を介して反応室(2)に照射ビームである電子ビーム(Eb)を照射する。

このとき、電子ビーム(Eb)のエネルギーは電子銃(8)の加速電圧の制御により制御され、電子ビーム(Eb)のエネルギーにより、吹出部(6)の各吹出孔から基板(4)の方向に供給される原料ガスが分解される。

そして、前記した装置により a-Si:H の薄膜を形成する場合、原料ガスとして SiH_4 ガスを用いることにより、電子ビーム(Eb)のエネルギーによつて SiH_4 ガスが分解され、Siを含む成膜ラジカルが生成され、基板(4)上に a-Si:H の薄膜が形成される。

このとき、電子ビーム(Eb)のエネルギーによつて SiH_4 ガスの分解による成膜ラジカルの生成プロ

セスは、



のようになり、前記③のプロセスが不要である場合には、電子ビーム(Eb)のエネルギーを4.2eV未満にすることにより、前記③のプロセスを除く成膜ラジカルの生成プロセスを実現できる。なお、 e^- は電子を示す。

ところで、第1図に示す装置を用い、基板温度を150°C、反応圧力を 10^{-3} Torr、 SiH_4 ガス流量を10SCCM、電子ビーム(Eb)のエネルギーを3.9eV、電子電流密度を $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ として、a-Si:Hの薄膜を形成し、得られたa-Si:H薄膜の欠陥密度の目安となるESR[Electron Spin Resonance]スピン密度を測定した結果、従来の $1 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ から $5 \times 10^{14}\text{cm}^{-3}$ に大幅に減少し、このa-Si:Hをi層に用いたpin型太陽電池の変換効率は、従来のものに比べて約10%向上した。

これは、電子銃(8)の加速電圧の制御によつて電

する。

形成装置を示す第2図において、第1図と同一記号は同一若しくは相当するものを示し、00は反応室(2)の下部に設けられ基板(4)に照射ビームとしての Ar^+ のイオンビーム(Ib)を照射するイオン銃、01はバイアス用直流電源であり、基板(4)に正バイアスを与え、イオンビーム(Ib)が直接基板(4)に当たることを防止する。

このとき、イオン銃00の加速電圧の制御によつて、イオンビーム(Ib)のエネルギーが制御されるのは、前記実施例1と同様である。

そして、前記した装置により、原料ガスとして SiH_4 ガスと CH_4 ガスを用い、基板温度を300°C、反応圧力を0.2Torr、 SiH_4 ガス流量を10SCCM、 CH_4 ガス流量を100SCCM、 Ar^+ のイオンビーム(Ib)のエネルギーを100eV、イオン電流密度を $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 、基板(4)のバイアス電圧を+100Vとして、a-SiC:Hの薄膜を形成したところ、得られたa-SiC:H薄膜のバンドギャップは2.3eV、光導電率は $>10^{-4}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ となり、光導電率は従来よりも約

子ビーム(Eb)のエネルギーを3.9eVに制御することにより、原料ガスである SiH_4 ガスの分解によつて、良質の薄膜形成の阻害要因となる高励起状態のSi及びSiHの成膜ラジカルは生成されずに、前記した③、④のプロセスで示されるように、良質の薄膜形成に寄与する SiH_2 、 SiH_3 の成膜ラジカルが生成されたため、高品質のa-Si:Hの薄膜が得られたものである。

従つて、実施例1によると、電子銃(8)の加速電圧の制御によつて電子ビーム(Eb)のエネルギーを精度よく制御することができるため、良質の薄膜形成の阻害要因となる成膜ラジカルの生成を抑止すると共に、良質の薄膜形成に寄与する成膜ラジカルの生成を促進することができ、膜質の制御が可能となり、高品質のa-Si:H等の非晶質半導体薄膜を形成することができ、得られた薄膜を例えば太陽電池などに適用した場合に、変換効率を従来よりも大幅に向上することができる。

(実施例2)

つぎに、実施例2を示した第2図について説明

2桁高くなつた。

これは、従来のプラズマCVDではプラズマ中の大半の電子のエネルギーが10eV以下であるため、 CH_4 ガスのほとんどが CH_3 又は CH_2 までしか分解されず、SiとCからなるSi-Cの正四面体^的ネットワークの形成が阻害されていたのに対し、イオン銃00の加速電圧の制御によつて Ar^+ のイオンビーム(Ib)のエネルギーを100eVと高い値に制御することにより、 CH_4 ガスの20~30%がCH又はCまで分解され、これらのCH、Cの成膜ラジカルの生成により、緻密なSi-Cの正四面体的ネットワークが形成されたため、高い光導電率を有する高品質のa-SiC:Hの薄膜が得られたものである。

また、基板(4)に正バイアスを与えて Ar^+ のイオンビーム(Ib)が基板(4)に直接当たることを防止したため、イオンビーム(Ib)による膜表面のダメージが防止され、膜質低下が防止される。

従つて、実施例2によると、イオン銃00の加速電圧の制御によつて Ar^+ のイオンビーム(Ib)のエネルギーを精度よく制御することができるため、前記

実施例1の場合と同様、良質の薄膜形成に寄与する成膜ラジカルの生成を促進することができ、高品質のa-SiC:H等の非晶質半導体薄膜を形成することができる。

(実施例3)

さらに、実施例3を示した第3図について説明する。

形成装置を示す第3図において、第1図と同一記号は同一若しくは相当するものを示し、12は反応室(2)の側部に設けられ照射ビームとしての H^+ のイオンビームを照射するイオン銃、13はイオン銃12のイオンビーム照射口近傍に設けられた中性化器であり、前記 H^+ のイオンビームを、中性化して中性のH原子の粒子ビーム(Cb)とし、この中性の粒子ビーム(Cb)のエネルギーにより原料ガスが分解される。

このとき、イオン銃12の加速電圧の制御によつて、 H^+ のイオンビームのエネルギーが制御されて粒子ビーム(Cb)のエネルギーが制御されるのは、前記実施例1、2と同様である。

ギを制御して中性の粒子ビーム(Cb)のエネルギーを制御できるため、前記実施例1の場合と同様、良質の薄膜形成に寄与する成膜ラジカルの生成を選択的に促進でき、高品質のa-Si:H等の非晶質半導体薄膜を形成することができる。

(発明の効果)

本発明は、以上説明したように構成されているため、以下に記載する効果を奏する。

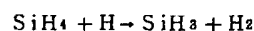
電子ビーム又はイオンビームからなる照射ビームのエネルギーを、電子銃又はイオン銃の加速電圧の制御によつて精度よく制御することができるため、照射ビームのエネルギーによる原料ガスの分解によつて、良質の薄膜形成に寄与する成膜ラジカルの生成を促進することができ、膜質の制御が可能になり、高品質の非晶質半導体薄膜を形成することができ、例えば非晶質シリコン太陽電池において、変換効率の向上を図る上で極めて有利である。

4 図面の簡単な説明

図面は、本発明の非晶質半導体薄膜の形成方法

そして、前記した装置により、原料ガスとして SiH_4 ガスを用い、基板温度を $200^\circ C$ 、反応圧力を $10^{-2} Torr$ 、 SiH_4 ガス流量を10SCCM、イオン銃12からの H^+ のイオンビームエネルギーを1eV、イオン電流密度を $0.1mA/cm^2$ として、a-Si:Hの薄膜を形成し、得られたa-Si:H薄膜のESRスピン密度を測定した結果、 $3 \times 10^{14} cm^{-3}$ となり、従来より大幅に減少し、このa-Si:Hをi層に用いたpin型太陽電池の変換効率は、従来のものに比べて約15%向上した。

これは、イオン銃12の加速電圧の制御によつて、 H^+ のイオンビームのエネルギーを1eVに制御し、粒子ビーム(Cb)のエネルギーを制御することにより、



のプロセスにより、 SiH_3 の成膜ラジカルが選択的に生成され、この SiH_3 の成膜ラジカルが良質の薄膜形成に寄与するため、高品質のa-Si:Hの薄膜が得られたものである。

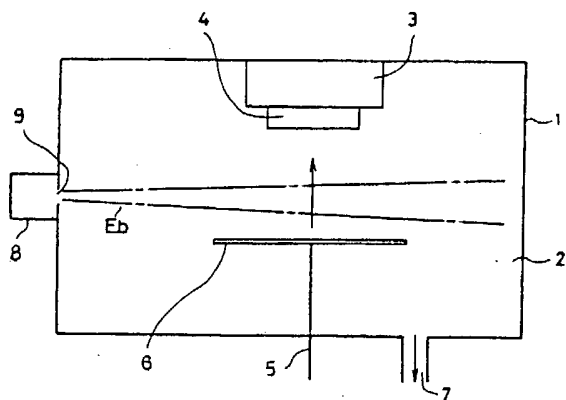
従つて、実施例3によると、イオン銃12の加速電圧の制御によつて、 H^+ のイオンビームのエネルギー

の実施例を示し、第1図ないし第3図はそれぞれ実施例1ないし実施例3の形成装置の概略図である。

(2)…反応室、(4)…基板、(8)…電子銃、10、12…イオン銃、(Eb)…電子ビーム、(Ib)…イオンビーム。

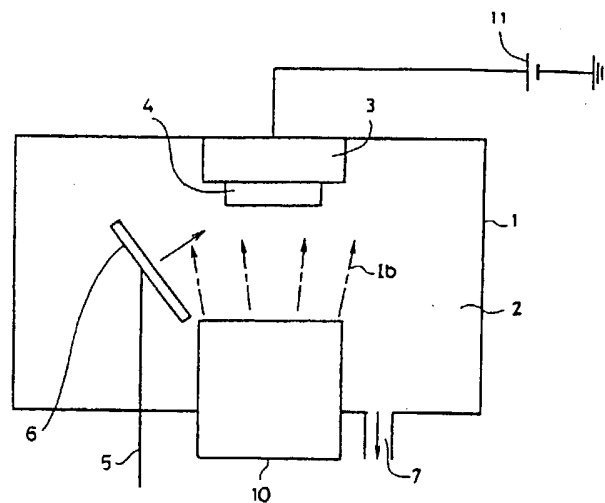
代理人 弁理士 藤田 龍太郎

第 1 図



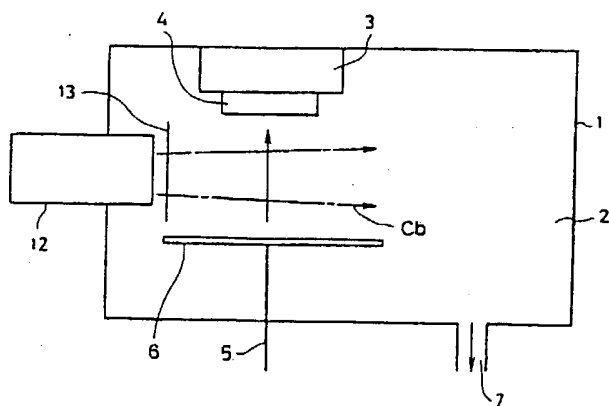
- 2 ... 反応室
4 ... 基板
8 ... 電子銃
Eb ... 電子ビーム

第 2 図



- 2 ... 反応室
4 ... 基板
10 ... イオン銃
Ib ... イオンビーム

第 3 図



- 2 ... 反応室
4 ... 基板
12 ... イオン銃